

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平6-256544**

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 8 J 5/18 C F D 9267-4F  
B 2 9 C 55/12 7639-4F  
// B 2 9 K 67/00  
105:16  
B 2 9 L 7:00 4F 審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-17499 (62)分割の表示 特願昭64-775の分割 (22)出願日 昭和64年(1989)1月5日  (31)優先権主張番号 特願昭63-141972 (32)優先日 昭63(1988)6月8日 (33)優先権主張国 日本 (JP)	(71)出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  (72)発明者 岡崎 崑 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  (72)発明者 阿部 覧一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  (72)発明者 中島 彰二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
---	---

(54)【発明の名称】 二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

(57)【要約】

【構成】 热可塑性樹脂Aと不活性粒子とを主成分とするフィルムであって、該フィルム中に含有される不活性粒子の平均粒径がフィルム厚さの0.1~10倍、該粒子の含有量が0.5~50重量%であることを特徴とする厚さ0.005~3μmの磁気記録媒体用二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

【効果】 本発明は、製法の工夫により、不活性粒子を含有する熱可塑性樹脂を用いて、粒子の大きさとフィルム厚さの関係、含有量、フィルム厚さを特定範囲としたフィルムとしたので、耐スクラッチ性、摩擦係数が優れたフィルムとなり、磁気記録媒体用に用いた時の耐ダビング性に優れたフィルムが得られたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂Aと不活性粒子とを主成分とするフィルムであって、該フィルム中に含有される不活性粒子の平均粒径がフィルム厚さの0.1~10倍、該粒子の含有量が0.5~50重量%であることを特徴とする厚さ0.005~3μmの磁気記録媒体用二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項2】 熱可塑性樹脂Aが結晶性ポリエステルであり、かつ、熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムの表面の全反射ラマン結晶化指数が20cm<sup>-1</sup>以下であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項3】 熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムに含有される不活性粒子が粒径比1.01~3の粒子であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項4】 熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムに含有される不活性粒子の相対標準偏差が0.6以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の磁気記録媒体用二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとしては、熱可塑性樹脂であるポリエステルにコロイド状シリカに起因する実質的に球状のシリカ粒子を含有せしめたフィルムが知られている（たとえば特開昭59-171623号公報）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、フィルムの加工工程、たとえば包装用途における印刷工程、磁気媒体用途における磁性層塗布・カレンダー工程あるいは感熱転写用途における感熱転写層塗布などの工程速度の増大とともに、接触するロールによってフィルム表面に傷がつくという欠点が最近、問題となってきている。

【0004】また、上記従来の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは高温・高湿下で、フィルムを取り扱う時に摩擦係数が高くなり、ハンドリング性が不良になるという問題点があった。

【0005】さらに、フィルムの主要な用途であるビデオテープは、最近、ソフト用（制作された映像作品をパッケージ媒体に記録固定、複製、増製したもの）に用いられるケースが多く、この場合、上記従来のビデオテープでは、「映像作品を録画する工程」でマスター・テープから高速でダビング（記録複写）する時のS/N（シグナル/ノイズ比、画質のパラメータ）の低下が大きく画質が悪くなるという問題も出てきている。

【0006】本発明はかかる問題点を改善し、表面が傷つきにくく（以下耐スクラッチ性という）、高温・高湿下での摩擦係数が小さく（以下、摩擦係数という）、かつ、ダビングによる画質（S/N）の低下が少ない（耐ダビング性という）フィルムを提供することを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】フィルム中に含有する不活性粒子の平均粒径がフィルム厚さの0.1~10倍であって、該粒子の含有量が0.5~50重量%であることを特徴とする厚さ0.005~3μmの磁気記録媒体用二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとしたものである。

【0008】本発明を構成する熱可塑性樹脂Aはポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィドなど特に限定されることはないが、特に、ポリエステル、中でも、エチレンテレフタレート、エチレン $\alpha$ 、 $\beta$ -ビス（2-クロルフェノキシ）エタン-4-4'ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので望ましい。また、本発明を構成する熱可塑性樹脂は結晶性、あるいは溶融時光学異方性である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので望ましい。

ここでいう結晶性とはいわゆる非晶質ではないことを示すものであり、定量的には結晶化パラメータにおける冷結晶化温度T<sub>c</sub>℃が検出され、かつ結晶化パラメータ△T<sub>c</sub>℃が150℃以下のものである。さらに、示差走査熱量計で測定された融解熱（融解エンタルピー変化）が7.5cal/g以上の結晶性を示す場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので望ましい。また、エチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの場合に耐ダビング性と耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で、2種以上の熱可塑性樹脂を混合しても良いし、共重合ポリマを用いても良い。

【0009】本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は、フィルム中の粒径比（粒子の長径/短径）が1.0~1.3の粒子、特に、球形状の粒子の場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので望ましい。

【0010】また、本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子はフィルム中の単一粒子指指数が0.7以上、好ましくは0.9以上である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

【0011】また、本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は、フィルム中の相対標準偏差が0.6以下、好ましくは0.5以下の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので望ましい。

【0012】本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の

種類は特に限定されないが、上記の好ましい粒子特性を満足するにはアルミナ珪酸塩、1次粒子が凝集した状態のシリカ、内部折出粒子などは好ましくなく、コロイダルシリカに起因する実質的に球形のシリカ粒子、架橋高分子による粒子（たとえば架橋ポリスチレン）などがあるが、特に10重量%減量時温度（窒素中で熱重量分析装置島津TG-30Mを用いて測定。昇温速度20°C/分）が380°C以上になるまで架橋度を高くした架橋高分子粒子の場合に耐スクラッチ性、耐タビング性がより一層良好となるので特に望ましい。なお、コロイダルシリカに起因する球形シリカの場合にはアルコキシド法で製造された、ナトリウム含有量が少ない、実質的に球形のシリカの場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。しかしながら、その他の粒子、例えば炭酸カルシウム、二酸化チタン、アルミナ等の粒子でもフィルム厚さと平均粒径の適切なコントロールにより十分使いこなせるものである。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の結晶化促進係数は特に限定されないが、-15～15°C、好ましくは-5°C～10°Cの場合に、耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

【0014】不活性粒子の大きさは、フィルム中での平均粒径がフィルム厚さの0.1～1.0倍、好ましくは0.5～5倍、さらに好ましくは1.1～3倍の範囲であることが必要である。平均粒径/フィルム厚さ比が上記の範囲より小さいと耐スクラッチ性、摩擦係数が不良となり、逆に大きても耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数が不良となるので好ましくない。

【0015】また熱可塑性樹脂A中の不活性粒子のフィルム中での平均粒径（直径）が0.007～0.5μm、好ましくは0.02～0.45μmの範囲である場合に、耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので望ましい。本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の含有量は0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～15重量%であることが必要である。不活性粒子の含有量が上記の範囲より少なくとも、逆に大きても耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。

【0016】本発明フィルムは上記熱可塑性樹脂Aと不活性粒子からなる組成物を主要成分とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンドしてもよいし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

【0017】本発明フィルムは上記組成物を二軸配向せしめたフィルムである。一軸あるいは無配向フィルムでは耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。この配向の程度は特に限定されないが、高分子の分子配向の程度の目安であるヤング率が長手方向、幅方向ともに350kN/mm<sup>2</sup>以上である場合に耐スクラッチ性がよ

り一層良好となるのでできわめて望ましい。分子配向の程度の目安であるヤング率の上限は特に限定されないが、通常、5000kN/mm<sup>2</sup>程度が製造上の限界である。

【0018】また、本発明フィルムは、ヤング率が上記範囲内であっても、フィルムの厚さ方向の一部分、例えば、表層付近のポリマ分子の配向が無配向、あるいは、一軸配向になつていい、すなわち、厚さ方向の全部分の分子配向が二軸配向である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0019】特に、アッペ屈折率計、レーザーを用いた屈折率計、全反射レーザーラマン法などによって測定される分子配向が、表面、裏面ともに二軸配向である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0020】さらに熱可塑性樹脂Aが結晶性ポリエスチルであり、これを主成分とする本発明フィルムの表面の全反射ラマン結晶化指数が20cm<sup>-1</sup>以下、好ましくは18cm<sup>-1</sup>以下、さらに17cm<sup>-1</sup>以下の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるのでできわめて望ましい。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムの二次イオンマススペクトルによって測定される表層粒子濃度比は特に限定されないが、1/10以下、特に1/50以下である場合の摩擦係数、耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

【0022】本発明の熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムの厚さは0.005～3μm、好ましくは0.01～1μm、さらに好ましくは0.03～0.5μmであることが必要である。フィルム厚さが上記の範囲より小さいと耐ダビング性、摩擦係数が不良となり逆に大きいと耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。本発明の熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムの表面の平均突起高さは5～500nm、好ましくは10～300nm、さらに好ましくは15～200nmの範囲である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0023】本発明の熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムの平均突起間隔は6μm以下、好ましくは4μm以下である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0024】本発明の熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルム表面の中心線深さR<sub>p</sub>は特に限定されないが、R<sub>p</sub>が180nm以下、特に160nm以下の場合に耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。また、上記R<sub>p</sub>と最大高さR<sub>t</sub>の比、R<sub>t</sub>/R<sub>p</sub>が1.5～2.5、特に1.7～2.3の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0025】本発明の熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムの表面の中心線平均粗さR<sub>a</sub>と最大高さR<sub>t</sub>との比、R<sub>t</sub>/R<sub>a</sub>が9.0以下、特に8.5以下の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0026】本発明フィルムは上述したように、構成する熱可塑性樹脂が結晶性あるいは溶融光学異方性であることがきわめて望ましいが、溶融等方性フィルムの場合、結晶かパラメータ△T<sub>c-g</sub>が25～65℃である場合に耐スクラッチ性、摩擦係数がより一層良好となるので特に望ましい。

【0027】なお熱可塑性樹脂Aがポリエチルの場合には熱可塑性樹脂A面の厚さ方向屈折率が1.5以下の場合に、耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

【0028】本発明フィルムを構成する熱可塑性樹脂Aがポリエチルの場合はフィルムの固有粘度が0.60以上、特に0.70以上の場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

【0029】本発明フィルムを構成する熱可塑性樹脂Aがポリエチルの場合はフィルム中の低分子成分含有量が0.8重量%以下、特に0.5重量%以下の場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

【0030】次に本発明フィルムの製造方法について説明する。

【0031】まず、熱可塑性樹脂Aに不活性粒子を含有せしめる方法としては、熱可塑性樹脂がポリエチルの場合には、ジオール成分であるエチレングリコールのスラリーの形で分散せしめ、このエチレングリコールを所定のジカルボン酸成分と重合せしめるのが延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態のフィルムを得るのに有効である。また、不活性粒子を含有するポリエチルの溶融粘度、共重合成分などを調節して、その結晶化パラメータ△T<sub>c-g</sub>を40～65℃の範囲にしておく方法は延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態、表層粒子濃度比、平均突起高さ、R<sub>t</sub>/R<sub>p</sub>比、R<sub>t</sub>/R<sub>a</sub>比のフィルムを得るのに有効である。

【0032】また、不活性粒子のエチレングリコールのスラリーを140～200℃、特に180～200℃の温度で30分～5時間、特に1～3時間熱処理する方法は延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態、表層粒子濃度比のフィルムを得るのに有効である。

【0033】また、熱可塑性樹脂（ポリエチルも含めて）に不活性粒子を含有せしめる方法として、粒子をエチレングリコール中で140～200℃、特に180～200℃の温度で30分～5時間、特に1～3時間熱処理した後、溶媒を水に置換したスラリーの形で熱可塑性

樹脂と混合し、ペント方式の2軸押出機を用いて混練して熱可塑性樹脂に練り込む方法も本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態、表層粒子濃度比、平均突起高さ、R<sub>t</sub>/R<sub>p</sub>比、R<sub>t</sub>/R<sub>a</sub>比のフィルムを得るのにきわめて有効である。

【0034】粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度マスターを作っておき、それを成膜時に不活性粒子を実質的に含有しない熱可塑性樹脂で希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

10 【0035】かくして、不活性粒子を所定量含有するペレットを必要に応じて乾燥したのち、公知の溶融押出機に供給し、熱可塑性樹脂の融点以上、分解点以下でスリット状のダイからシート状に押出し、キャスティングホール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。この場合、未延伸フィルムに押出し成形する時の、口金スリット間隙/未延伸フィルム厚さの比を5～30、好ましくは8～20の範囲にすることが、延伸破れなく本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量の範囲、望ましい範囲の配向状態、表層粒子濃度比、全反射ラマン結晶化指数のフィルムを得るのに有効である。

【0036】次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を3段階以上に分けて、総織延伸倍率を3.5～6.5倍で行なう方法は延伸破れなく、本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態、表層粒子濃度比のフィルムを得るのに有効である。ただし、熱可塑性樹脂が溶融光学異方性樹脂である場合は長手方向延伸倍率は1～1.1倍が適切である。長手方向延伸温度は熱可塑性樹脂の種類によって異なり一概には言えないが、通常、その1段目を50～130℃とし、2段目以降はそれより高くなることが本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態、平均突起高さ、表層粒子濃度比のフィルムを得るのに有効である。長手方向延伸速度は5000～50000%/分の範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステンタ用いる方法が一般的である。延伸倍率は、3.0～5.0倍の範囲が適当である。幅方向の延伸速度は、1000～20000%/分、温度は80～160℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は170～200℃、特に170～190℃、時間は0.5～60秒の範囲が好適である。

30 【0037】  
【作用】本発明は含有する粒子の大きさとフィルム厚さの関係、含有量、フィルム厚さを特定範囲とした熱可塑性樹脂フィルムとしたので、従来の溶融製膜/二軸延伸プロセスでは得られない表面形態とすることができたため、本発明の効果が得られたものと推定される。

40 【0038】  
【作用】本発明は含有する粒子の大きさとフィルム厚さの関係、含有量、フィルム厚さを特定範囲とした熱可塑性樹脂フィルムとしたので、従来の溶融製膜/二軸延伸プロセスでは得られない表面形態とすることができたため、本発明の効果が得られたものと推定される。

## 【0038】

【物性的測定方法ならびに効果の評価方法】本発明の特徴の測定法並びに効果の評価方法は次の通りである。

## 【0039】(1) 粒子の平均粒径

フィルムからポリエチレンをプラズマ低温灰化処理法(たとえばヤマト科学製PR-503型)で除去し粒子を露出させる。処理条件はポリエチレンは灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。これをSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、粒子の画像(粒子によってできる光の濃淡)をイメージアナライザ(たとえばケンブリッジインストルメント製QTM900)に結び付け、観察個所を変えて粒子数5000個以上で次の数値処理を行ない、それによって求めた数平均粒径Dを平均粒径とする。

【0040】 $D = \sum D_i / N$ 

ここで、 $D_i$ は粒子の円相当径、Nは個数である。

## 【0041】(2) 粒子の含有量

ポリエチレンは溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子をポリエチレンから遠心分離し、粒子の全重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法の併用も有効である。

【0042】(3) 結晶化パラメータ $\Delta T_{\text{c}}$ 、融解熱バーキンエルマー社製のDSC(示差走査熱量計)II型を用いて測定した。DSCの測定条件は次の通りである。すなわち、試料10mgをDSC装置にセットし、300°Cの温度で5分間融解した後、液体窒素中に急冷する。この急冷試料を10°C/分で昇温し、ガラス転移点 $T_g$ を検知する。さらに昇温を続け、ガラス状態から結晶化発熱ピーク温度をもって冷結晶化温度 $T_{\text{c}}$ とした。さらに昇温を続け、融解ピークから融解熱を求めた。ここで $T_{\text{c}}$ と $T_g$ との差( $T_{\text{c}} - T_g$ )を結晶化パラメータ $\Delta T_{\text{c}}$ と定義する。

## 【0043】(4) 表面の分子配向(屈折率)

ナトリウムD線(589nm)を光源として、アッペル折率計を用いて測定した。マウント液にはヨウ化メチレンを用い、25°C、65%RHにて測定した。ポリマの二軸配向性は長手方向、幅方向、厚さ方向の屈折率を $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$ とした時、 $(N_1 - N_2)$ の絶対値が0.07以下、かつ、 $N_3 / [(N_1 + N_2) / 2]$ が0.95以下であることをひとつの基準とする。また、レーザー型屈折計を用いて屈折率を測定しても良い。さらに、この方法では測定が難しい場合は全反射レーザーラマン法を用いることもできる。

【0044】レーザー全反射ラマンの測定は、Jobin-Yvon社製Ramanor U-1000ラマンシステムにより、全反射ラマンスペクトルを測定し、例えばPETの場合では、 $1615\text{cm}^{-1}$ (ベンゼン環の骨格振動)と $1730\text{cm}^{-1}$ (カルボニル基の伸縮振動)のバンド強度比の偏光測定比(YY/XX比など)。ここでYY:レーザーの偏光方向をYにしてYに対して平行

なラマン光検出、XX:レーザーの偏光方向をXにしてXに対して平行なラマン光検出)が分子配向と対応することを利用してできる。ポリマの二軸配向性はラマン測定から得られたパラメータを長手方向、幅方向屈折率に換算して、その絶対値、差などから判定できる。この場合の測定条件は次のとおりである。

## 【0045】①光源

アルゴンイオンレーザー(5145オングストローム)

## ②試料のセッティング

10 フィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザのプリズムへの入射角(フィルム厚さ方向との角度)は60°とした。

## 【0046】③検出機

PM: RCA31034/Photon Counting System(Hamamatsu C1230) (supply 1600V)

## ④測定条件

SLIT	1000μm
LASER	100mV
20 GATE TIME	1.0 sec
SCAN SPEED	12cm <sup>-1</sup> /m
in	
SAMPLING INTERVAL	0.2cm <sup>-1</sup>
REPEAT TIME	6

## (5) 全反射ラマン結晶化指数

Jobin-Yvon社製Ramanor U-1000ラマンシステムにより、全反射セマンスペクトルを測定し、カルボニル基の伸縮振動である $1730\text{cm}^{-1}$ の半価幅をもって表面の全反射ラマン結晶化指数とした。

30 測定条件は次のとおりである。測定深さは、表面から500~1000オングストローム程度である。

## 【0047】①光源

## ②試料のセッティング

レーザー偏光(S偏光)とフィルム長手方向が平行となるようにフィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザのプリズムへの入射角(フィルム厚さ方向との角度)は60°とした。

## 【0048】③検出機

40 PM: RCA31034/Photon Counting System(Hamamatsu C1230) (supply 1600V)

## ④測定条件

SLIT	1000μm
LASER	100mV
GATE TIME	1.0 sec
SCAN SPEED	12cm <sup>-1</sup> /m
in	
SAMPLING INTERVAL	0.2cm <sup>-1</sup>
50 REPEAT TIME	6

## (6) 表面突起の平均高さ

2検出器方式の操作型顕微鏡〔ESM-3200、エリオニクス(株)製〕と断面測定装置〔PMS-1、エリオニクス(株)製〕においてフィルム表面の平坦面の高さを0として走査した時の突起の高さ測定値を画像処理装置〔IBAS2000、カールツァイス(株)製〕に送り、画像処理装置上にフィルム表面突起画像を再構築する。次に、この表面突起画像で突起部分を2値化に得られた個々の突起の面積から円相当径を求めこれをその突起の平均径とする。また、この2値化された個々の突起部分の中で最も高い値をその突起の高さとし、これを個々の突起について求める。この測定を場所をかえて500回繰り返し、突起個数を求め、測定された全突起についてその高さの平均値を平均高さとした。また個々の突起の高さデータをもとに、高さ分布の標準偏差を求めた。また操作型電子顕微鏡の倍率は、1000~8000倍の間の値を選択する。なお、場合によっては、高精度光干式3次元表面解析装置(WYKO社製TOPO-3D、対物レンズ:40~200倍、高解像度カメラ使用が有効)を用いて得られる高さ情報を上記SEMの値に読み替えて用いてもよい。

【0049】(7) 中心線平均表面粗さRa、中心線深さRp、最大高さRt、突起間隔Sm小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器ET-10を用いて測定した。条件は下記のとおりであり、20回の測定の平均値をもって値とした。

【0050】・触針先端半径: 0.5 μm

・触針荷重: 5 mg

・測定長: 1 mm

・カットオフ値: 0.08 mm

なお、Ra、Rp、Rt、Smの定義は、たとえば、奈良治郎著「表面粗さの測定・評価法」(総合技術センター、1983)に示されているものである。

【0051】(8) ヤング率

JIS-Z-1702に規定された方法にしたがって、インストロンタイプの引っ張り試験機を用いて、25°C、6.5%RHにて測定した。

【0052】(9) 固有粘度[η] (単位はdl/g)

オルソクロルフェノール中、25°Cで測定した溶液粘度から下記式から計算される値を用いる。

【0053】すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度}/\text{溶媒粘度}) - 1$ 、Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量(g/100ml、通常1~2)、Kはハギンス定数(0.343とす)る)。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

【0054】(10) 表層粒子濃度比

2次イオンマススペクトル(SIMS)を用いて、フィルム中の粒子に起因する元素の内のもっとも高濃度の元

素とポリエチレンの炭素元素の濃度比を粒子濃度とし、厚さ方向の分析を行なう。SIMSによって測定される最表層粒子濃度(深さ0の点)における粒子濃度Aとさらに深さ方向の分析を続けて得られる最高濃度Bの比、A/Bを表層濃度比と定義した。測定装置、条件は下記のとおりである。

【0055】① 測定装置

2次イオン質量分析装置(SIMS)

西独、ATOMIKA社製 A-DIDA3000

## 10 ② 測定条件

1次イオン種: O<sub>2</sub><sup>+</sup>

1次イオン加速電圧: 12 kV

1次イオン電流: 200 nA

ラスター領域: 400 μm

分析領域: ゲート30%

測定真空度: 6.0 × 10<sup>-9</sup> Torr

E-GUN: 0.5 kV-3.0 A

## (11) 単一粒子指数

フィルムの断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で写真観察し、粒子を検知する。観察倍数を100000倍程度にすれば、それ以上分けることができない1個の粒子が観察できる。粒子の占める全面積をA、その内2個以上の粒子が凝集している凝集体の占める面積をBとした時、(A-B)/Aをもって、单一粒子指数とする。TEM条件は下記のとおりであり1視野面積: 2 μm<sup>2</sup>の測定を場所を変えて、500視野測定する。

【0056】・装置: 日本電子製JEM-1200EX

・観察倍率: 100000倍

・加速電圧: 100 kV

## 30 ③ 切片厚さ: 約1000オングストローム

## (12) 粒径比

上記(1)の測定において個々の粒子の長径の平均値/短径の平均値の比である。

【0057】すなわち、下式で求められる。

【0058】長径 =  $\sum D_{1i} / N$

短径 =  $\sum D_{2i} / N$

D<sub>1i</sub>、D<sub>2i</sub>はそれぞれ個々の粒子の長径(最大径)、短径(最短径)、Nは総個数である。

【0059】(13) 粒径の相対標準偏差

上記(1)の方法で測定された個々の突起径D<sub>i</sub>、平均径D、粒子総数Nから計算される標準偏差σ

【0060】

【式1】

【式1】

$$(\sigma = \sqrt{(\sum (D_i - D)^2 / N)})$$

を平均径Dで割った値(σ/D)で表わした。

50 【0061】(14) 低分子成分含有量

## 11

試料ポリマを粉碎しソックスレー抽出器を用いて、クロロホルムを溶媒として、還流下で24時間抽出を行なう。クロロホルムを蒸発させて得られた抽出物の重量をもとの試料の重量に対する比率(重量%)をもって低分子成分含有量とした。

## 【0062】(15) 結晶化促進係数

上記(3)の方法で粒子を1重量%含有するポリエスチルの $\Delta T_{cg}$ (I)、およびこれから粒子を除去した同粘度のポリエスチルの $\Delta T_{cg}$ (II)を測定し、 $\Delta T_{cg}$ (I)と $\Delta T_{cg}$ (II)の差[ $\Delta T_{cg}$ (II) -  $\Delta T_{cg}$ (I)]をもって、結晶化促進係数とした。

## 【0063】(16) フィルムの厚さ

フィルムの厚さは、公知の方法、例えばダイヤルゲージ法、光干渉法、重量法、薄膜段差測定法等によって求めることができる。

## 【0064】(17) 耐スクラッチ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機を使用して、ガイドピン(表面\*

## (磁性塗料の組成)

・C○含有酸化鉄(BET値50m <sup>2</sup> /g)	: 100重量部
・エスレックA(積水化学製塗化ビニル/酢酸ビニル共重合体)	: 10重量部
・ニッポラン2304(日本ポリウレタン製ポリウレタンエラストマ)	: 10重量部
・コロネートL(日本ポリウレタン製ポリイソシアネート)	: 5重量部
・レシチン	: 1重量部
・メチルエチルケトン	: 75重量部
・メチルイソブチルケトン	: 75重量部
・トルエン	: 75重量部
・カーボンブラック	: 2重量部
・ラウリン酸	: 1.5重量部

このテープに家庭用VTRを用いてシバソク製のテレビ試験波形発生器(TG7/U706)により100%クロマ信号を記録し、その再生信号からシバソク製カラービデオノイズ測定器(925D/1)でクロマS/Nを測定しAとした。また上記と同じ信号を記録したマスター一テープのパンケーキを磁界転写方式のビデオソフト高速プリントシステム(たとえばソニーマグネスケール(株)製のスプリンタ)を用いてAを測定したのと同じ試料テープ(未記録)のパンケーキへダビングした後のテープのクロマS/Nを上記と同様にして測定し、Bとした。このダビングによるクロマS/Nの低下(A-B)が3dB未満の場合は耐ダビング性:優、3dB以上5dB未満の場合は良、5dB以上は不良と判定した。優が望ましいが、良でも実用的には使用可能である。

【0067】(19) 摩擦係数 $\mu k$ 

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行試験機TBT-300型((株)横浜システム研究所製)を使用し、60°C、80%RH雰囲気で走行させ、初期の摩擦係数を下記の式より求めた(※50

## 12

\*粗度: Raで100nm上を走行させる(走行速度1000m/分、走行回数10バス、巻き付け角: 60°、走行張力: 20g)。この時、フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、幅2.5μm以上の傷がテープ幅あたり2本未満は優、2本以上10本未満は良、10本以上は不良と判定した。優が望ましいが、良でも実用的には使用可能である。

## 【0065】(18) 耐ダビング性

フィルムに下記組成の磁性塗料をグラビヤロールにより10塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。さらに、小型テストカレンダー装置(スチールロール/ナイロンロール、5段)で、温度: 70°C、繰り重ね: 200kg/cmでカレンダー処理した後、70°C、48時間キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチにスリットし、パンケーキを作成した。このパンケーキから長さ250mの長さをVTRカセットに組み込みVTRカセットテープとした。

## 【0066】

※ イルム幅は1/2インチとした)。

【0068】 $\mu k = 0.733 i \cdot o \cdot g (T_2 / T_1)$ 

ここで $T_1$ は入側張力、 $T_2$ は出側張力である。カイド径は6mmであり、ガイド材質はSUS27(表面粗度0.2S)、巻き付け角は180°、走行速度は3.3cm/秒である。この測定によって得られた $\mu k$ が0.35以下の場合には摩擦係数: 良好、0.35を越える場合は摩擦係数: 不良と判定した。この $\mu k$ はフィルムを磁気記録媒体、コンデンサ、包装用などの加工をする時のハンドリング性を左右する臨界点である。

## 【0069】(20) 耐削れ性

フィルムを幅1/2インチにテープ状にスリットしたものの片面を垂直に押しあて、さらに0.5mm押し込んだ状態で20cm走行させる(走行張力: 500g、走行速度: 6.7cm/秒)。この時片刃の先に付着したフィルム表面の削れ物の高さを顕微鏡で読みとり、削れ量とした(単位はμm)。少なくとも片面について、この削れ量が10μm以下の場合は耐削れ性: 良好、10μmを越える場合は耐削れ性: 不良と判定した。この削れ量: 10μmという値は、印刷工場やカレンダー工程

などの加工工程で、フィルム表面が削れることによって、工程上、製品性能上のトラブルがおこるか否かを判定するための臨界点である。

## 【0070】

【実施例】本発明を実施例に基づいて説明する。

## 【0071】実施例1～4、比較例1～2

平均粒径の異なるコロイダルシリカに起因するシリカ粒子を含有するエチレングリコールを調整し、ナトリウム含有量を粒子に対し0.02～1.5重量%とした。このエチレングリコールスラリーを190°Cで1.5時間熱処理した後、テレフタル酸ジメチルとエステル交換反応後、重締合し、コロイダルシリカに起因するシリカ粒子を所定量含有するPETのペレットを作った。この時、重締合時間を調節し固有粘度を0.7とした。また、実施例4、比較例2はPETとp-オキシ安息香酸メチルの共重合体からなる溶融光学異方性ポリエステル（出光石油化学製LCP100E）と、コロイダルシリカに起因するシリカ粒子を含有するエチレングリコールスラリーを190°Cで1.5時間熱処理した後溶媒を水に置換したスラリーとを、ベント方式の2軸押出機を用

10

20

いて混練し、コロイダルシリカに起因するシリカ粒子を所定量含有するポリマを作った。これらのペレットをそれぞれ180°Cで3時間減圧乾燥（3Torr）し、押出機に供給し、300°Cで溶融し、静電印加キャスト法を用いて表面温度30°Cのキャスティング・ドラムに巻きつけて冷却固化し未延伸フィルムを作った。この未延伸フィルムを温度80°Cにて長手方向に1～4.5倍延伸した。この延伸は2組ずつのロールの周速差で、延伸段数を1～4段階で変更して行なった。この一軸延伸フィルムをステンタを用いて延伸速度2000%/分で100°Cで幅方向に4.0倍延伸し、定長下で、190°Cにて5秒間熱処理し、厚さ0.5～3μmの二軸配向フィルムを得た。これらのフィルムの本発明のパラメータおよび性能は第1表に示したとおりであり、本発明のパラメータが本発明範囲内である場合は耐スクラッチ性、摩擦係数は優または良であるが、パラメータが本発明範囲外である場合には耐スクラッチ性、摩擦係数を兼備したフィルムは得られないことがわかる。

【表1】

熱可塑性樹脂A中の粒子		粒子の平均粒径/熱可塑性樹脂A フィルムの厚さ ( $\mu\text{m}$ )		粒子の平均粒径/熱可塑性樹脂A 熱可塑性樹脂A ( $\mu\text{m}$ )		粒子の平均粒径/熱可塑性樹脂A 熱可塑性樹脂A ( $\mu\text{m}$ )		長手方向 耐スクラッチ性 (倍)		長手方向 耐滑性 (倍)		摩擦係数 $\mu_k$	
実施例1	1.5	30	コロイダルシリカ	3.0	0.5	1.05	4.30	4.5	良	好	(3本)	(0.30)	
実施例2	2.8	35	同上	3.0	0.93	1.02	4.50	4.5	良	好	(3本)	(0.28)	
実施例3	5	30	同上	3.0	1.7	1.1	4.00	4.5	良	好	(3本)	(0.27)	
実施例4	2.5	25	同上	0.5	5	1.05	2.600	1	良	好	(4本)	(0.28)	
比較例1	0.25	6	同上	3.0	0.08	1.05	500	4.5	不良	不良	(20本)	(0.4)	
比較例2	6	25	同上	0.5	1.2	1.05	2.600	1	不良	不良	(20本)	(0.4)	

【表1】

【0072】

【発明の効果】本発明は、製法の工夫により、不活性粒子を含有する熱可塑性樹脂を用いて、粒子の大きさとフィルム厚さの関係、含有量、フィルム厚さを特定範囲としたフィルムとしたので、耐スクラッチ性、摩擦係数が\*

\* 優れたフィルムとなり、磁気記録媒体用に用いた時の耐ダビング性に優れたフィルムが得られたものである。本発明フィルムの用途は加工工程でのフィルム表面の傷が加工工程上、製品性能上特に問題となる磁気記録媒体用ベースフィルムとして特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 67:02



